

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



特 許 願

昭和49年2月26日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ラミネート構造物の製造方法

2. 発明者

住 所 大阪府吹田市竹見台3の1

氏 名 福 島 三 千 夫 (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市北区神山町40の4 (郵便番号 530)

名 称 (410) 日本合成化学工業株式会社

代表者 寺 尾 文 夫

連絡先 日本合成化学工業東京支社開発室 電話 (273)-1381

4. 添付書類の目録

(1) 願 書 副 本 1 通

(2) 明 細 書 1 通



明 細 書

1 発明の名称

ラミネート構造物の製造方法

2 特許請求の範囲

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)層とポリオレフィン(B)層からなるラミネート構造物を製造するにあたり、それぞれの層を構成する樹脂(A)又は(B)の少なくとも一方に炭素数5~30の長鎖 α -オレフィンを0.5~10モル%含有する長鎖 α -オレフィン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル部分を85モル%以上ケン化して得られる α -オレフィン変性ポリビニルアルコールを樹脂(A)又は(B)に対し5~40重量%ブレンドすることを特徴とするラミネート構造物の製造法。

3 発明の詳細な説明

ポリオレフィン、特にポリエチレンは可塑性、耐水性、加工性がすぐれているので食品類の包

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-115285

⑬公開日 昭50.(1975) 9. 9

⑫特願昭 48-23620

⑫出願日 昭48.(1974) 2. 26

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6681 37

7016 48

⑫日本分類

2A11

2A11.12

⑫Int.Cl²

B32B 27/32

C08L 23/0411

(C08L 23/04

C08L 29/04)

装用のフィルム、袋、容器として広く使用されているが、酸素遮断性が劣るために酸素により変質しやすい食品を長期に保存するための用途には適当でない。そこで耐水性は劣るが酸素遮断性の極めてすぐれているエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を一層としこの片面又は両面をポリオレフィン層でラミネートすること、即ちポリオレフィン層によって耐水性を保持し、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層によって酸素の透過を充分に抑制するという提案がなされている。しかしながら実際に両者のラミネートを行なってみると両層を緊密に密着することは極めてむづかしく、たとえ見かけ上は密着しているように見えてもそのラミネート構造物を折曲げると層間剝離を起して白化現象が見られることがしばしばあった。

しかるに本発明者らは種々検討を重ねた結果、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)層とポリオレフィン(B)層からなるラミネート構造物を製造するにあたり、それぞれの層を構成する樹脂(A)又は(B)の少なくとも一方に炭素数5~30の長鎖

α -オレフィンを0.5~10モル%含有する長鎖 α -オレフィン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル部分を85モル%以上ケン化して得られる α -オレフィン変性ポリビニルアルコールを樹脂(A)又は(B)に対し5~40重量%ブレンドするときは、両層間の密着性の極めて大きいラミネート構造物が得られること、しかもかくして得られたラミネート構造物は耐水性及び酸素遮断性にすぐれ、食品、調味料、嗜好品、飲料、油、医薬品、工業薬品、香気含有物などの包装用フィルム、袋又は容器として最適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明において用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)としてはエチレン含量15~50モル%、酢酸ビニル部分のケン化度85モル%以上の組成のものが適当であり、又ポリオレフィン(B)としてはエチレン、プロピレン、イソブテンなどの単独重合体或いはこれらのオレフィン同志又はこれらのオレフィンを主体とする共重合体があげられる。なお(A)においてはエチレン、酢

の層間密着性の改良効果も少なく、一方炭素数が30を越える α -オレフィンをを用いた場合はその溶融時の流動性が悪く、ここで流動性を改良すべく重合度を低下せしめると今度はブレンド物の機械的性質を損なうことになり、共に本発明の目的には不適当である。共重合体中に占める炭素数5~30の α -オレフィンのモル比は前記の如く0.5~10モル%の範囲から選ばれ、0.5モル%未満の場合はポリオレフィンとの相溶性が悪くラミネート時の層間密着性も充分でない。一方10モル%を越える場合は重合度が低下するのでブレンドによりフィルムの機械的強度が劣るようになり、これが層間剥離強度の低下をもたらし、さらに酢酸ビニル部分のケン化度が余りに小さいときはブレンド物の耐水性が悪く、共に高温時の酸素透過性が大になってラミネートフィルムの物性が劣るようになるので、ケン化度は85モル%以上でなければならない。

樹脂(A)又は樹脂(B)に対する長鎖 α -オレフィン変性ポリビニルアルコールの配合量は、それが余

酸ビニル(或いはこれをケン化したビニルアルコール)のほかにこれらと共重合しうる他のモノマー成分、たとえばプロピレン、イソブテンなどのオレフィン、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和酸或いはそのエステルなどを少量含んでいてもよい。

本発明で使用される長鎖 α -オレフィン変性ポリビニルアルコールとは炭素数5~30の長鎖 α -オレフィンを0.5~10モル%含有する長鎖 α -オレフィン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル部分を85モル%以上ケン化して得られるものを指す。かかる長鎖 α -オレフィンとしては α -ペンテン、 α -ヘキセン、 α -ヘプテン、 α -オクテン、 α -ノネン、 α -デセン、 α -ドデセン、 α -トリデセン、 α -テトラデセン、 α -ペンタデセン、 α -ヘキサデセン、 α -オクタデセン、 α -エイコセン等があげられる。炭素数が5未満の α -オレフィンをを用いた場合はポリオレフィンとの相溶性が悪くてフィルムが白化しかつフィルムの機械的強度も低下し、さらにはラミネート時

りに少ないときはラミネートに際し両層間の密着性が不足し、一方余りに多く配合するときは相溶性が低下してフィルムの白化現象が見られると共にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物側にブレンドしたときは酸素遮断性を低下させ、ポリオレフィン側にブレンドしたときは耐水性を損なうようになるので、樹脂(A)又は(B)に対し5~40重量%の範囲内となるように選択しなければならない。

なお樹脂(A)及び(B)の双方に長鎖 α -オレフィン変性ポリビニルアルコールをブレンドするときにはいずれか一方に5~40重量%ブレンドすれば他の一方には5~40重量%の範囲はもとより、5重量%以下であっても差支えない。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)層とポリオレフィン(B)層とのラミネート方法としては次の如き方法が採用される。

- (1) 各層を構成する樹脂を押出機構を備えた成形機に供給し、インフレーション法、押出ラミネート法又はブロー成形法によりラミネー

ト構造物を する方法。

(2) 片方の樹脂フィルム上にもう一方の樹脂を
溶融コーティングする方法。

(3) 各層を構成する樹脂のフィルム同志を重ね
合せて加熱加圧して接着する方法。

(4) 各層を構成する樹脂フィルム同志を接着剤
で貼り合わせる方法。

(3)、(4)の場合の樹脂の溶融温度は約190~280℃
が適当である。

本発明の方法により得られるラミネート構造物
は単に A/B の2層構造だけでなく、A/B/A、
B/A/B の如き多層構造としてもよい。

次に実施例をあげて本発明の方法をさらに説明
する。以下「部」とあるのは重量部である。

実施例 1

(A) エチレン含量30モル%、酢酸ビニル部分の
ケン化度98.5モル%のエチレン-酢酸ビニル
共重合体ケン化物。

(B) ポリエチレン100部と α -オクテン含量
9.0モル%の α -オクテン-酢酸ビニル共重合

45部(対照例4)としたほかは実施例1と同様
にしてインフレーション成形して得られたラミネ
ートフィルム(対照例4)についての測定値も第
1表に合せて示す。

第 1 表

	酸素透過係数 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot$ cmHg) $\times 10^{12}$	層間密着性 9/2.5cm	透 透 率 %/24hr. 30 μ	折曲げ時 の白化
実施例1	0.17	200以上	26	なし
対照例1	5.0	—	25	—
" 2	0.17	35	22	ややあり
" 3	0.18	40	25	ややあり
" 4	0.35	200	200	白化

(注1) 酸素透過係数は柴田化学器械工業製ガス透過度
測定装置L-66型を用い、同圧法に基いて測定し
た。供試フィルムはあらかじめ20℃、95%雰
囲気中で調整した。

(注2) 層間密着性は、管状フィルムより切取った2.5
cm巾のタンザク形試験片を引張試験機により
200mm/minの速度で180°方向に斜離したと
きの強さ(N)である。

(注3) 透透率は、JIS-Z-0208に 拠し、40℃、
関係湿度96%にて測定した値である。

体の酢酸ビニル部分を96.0モル%ケン化した
 α -オクテン変性ポリビニルアルコール30部
との混合物。

上記樹脂(A)及び(B)を二層用インフレーション成
形機に供給して溶融温度をいずれも215℃
とし、ダイ保持部材温度220℃、ダイ温度225
℃の条件下にダイオリフィスから二層が接合した
溶融体を押出すと同時に、その内部に空気を吹込
んでインフレーション成形し、扁平に折りたたん
だときの巾が70cmの管状フィルムを作成した。
樹脂(A)よりなる内層の厚さは15 μ 、樹脂(B)より
なる外層の厚さは25 μ であった。かくして得ら
れた二層ラミネートフィルムの性質を第1表に示
す。

又対照例として厚さ30 μ のポリエチレン単層
フィルム(対照例1)、外層をポリエチレンとし
たほかは実施例1と同様にインフレーション成形
して得られたラミネートフィルム(対照例2)、
ポリエチレン100部に対し α -オクテン変性ポ
リビニルアルコールの配合量を3部(対照例3)、

(注4) 折曲げ時の白化は、フィルムを二つ折りにして
指で押しつぶしたときの折曲げ部の白化の有無で
判定した。

実施例 2~5

ポリエチレンにブレンドする α -オレフィン変
性ポリビニルアルコールの種類を変更したほかは
実施例1と同様にしてラミネートフィルムを製造
した。結果を第2表に示す。

第 2 表

	α -オレフィン変性ポリビニルアルコール		ケン化度 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$) $\times 10^{12}$	層間密着性 9/2.5cm	折曲げ時 の白化	
	α -オレフィン					
	種 類	共重合比 (モル%)				
実施例 2	α -ヘキセン	8	98	0.30	200以上	なし
“ 3	α -オクタセン	3	90	0.32	180	なし
“ 4	α -ドデセン	5	96	0.30	190	なし
“ 5	α -オクタデセン	3	90	0.35	200以上	なし
対照例 5	プロピレン	8	99	0.35	35	白化
“ 6	α -ヘキセン	13	98	0.33	75	なし
“ 7	α -ドデセン	5	80	0.35	68	なし

実施例 6

(A) エチレン含量40モル%、酢酸ビニル部分の
ケン化度98.5モル%のエチレン-酢酸ビニル

共重合体ケン化物 100 部と α -オクタン含量 8.5 モル%の α -オクタン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル部分を 90 モル%ケン化した α -オクタン変性ポリビニルアルコール 30 部との混合物。

(b) ポリプロピレン

上記樹脂(A)及び(B)を二層用ブロー成形機に供給して溶融温度をいずれも 195℃とし、ダイ保持部材及びダイの温度を 200℃とした。以上の条件でダイオリフィスから二層が接合した溶融体を押出してバリソンを形成させ、ついでその底部を割型金型にはさんで融着密封すると共にバリソン内に空気を吹込んで所定の形にブロー成形し、容量 200 cc の食用油容器を作成した。(A)樹脂よりなる内層の平均的厚さは 20 μ 、(B)樹脂よりなる外層の平均的厚さは 25 μ であった。得られた中空容器の性質を第 3 表に示す。

又対照例として厚さ 30 μ の(B)樹脂のみの単層フィルム(対照例 8)、内層を α -オクテン

以上の条件でダイから三層の溶融体を押出した後直ちに接合、融着せしめ、ロール間を通したのち取り巾 90 cm のラミネートフィルムを製造した。上層(樹脂(A)層)の厚さは 18 μ 、中間層(樹脂(B)層)の厚さは 15 μ 、下層(樹脂(B)層)の厚さは 18 μ であった。かくして得られたフィルムの性質は次のようであった。

酸素透過係数	0.41 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{12}$
層間密着性	200 g/2.5 cm 以上
透湿度	22 g/ $\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot 30 \mu$
折曲げ時の白化	なし

実施例 8

(A) エチレン含量 25 モル%、酢酸ビニル部分のケン化度 96 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 100 部と α -テトラデセン含量 6 モル%の α -テトラデセン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル部分を 96 モル%ケン化した樹脂 20 部との混合物。

(B) ポリエチレン 100 部と α -テトラデセン含量 6 モル%の α -テトラデセン-酢酸ビニル共

変性ポリビニルアルコールをブレンドすることなくエチレン含量 40 モル%、酢酸ビニル部分のケン化度 96.5 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のみとした性かは実施例 6 と同様にブロー成形して得られた中空容器(対照例 9)から試験片を切りとって物性を測定した。結果を第 3 表に合わせて示す。

第 3 表

	酸素透過係数 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{12}$	層間密着性 (g/2.5 cm)	折曲げ時の 白化
実施例 6	0.35	200 以上	なし
対照例 8	5.5	—	—
9	0.36	35	ややあり

実施例 7

実施例 1 における樹脂(A)及び(B)を使用した。樹脂(A)を三層用押出成形機の中層形成用押出機に供給して溶融温度を 210℃とし、樹脂(B)を上層及び下層形成用押出機に供給して溶融温度を 210℃とし、さらにダイ温度を 225℃に設定した。

重合体の酢酸ビニル部分を 96 モル%ケン化した樹脂 20 部との混合物。

上記樹脂(A)から得られた厚さ 20 μ のフィルム上に上記樹脂(B)から得られた厚さ 20 μ のフィルムを重ね合せ、その上にフッ素樹脂フィルムを敷いてアイロン掛け(温度 220℃)を行なったところ樹脂(A)のフィルムと樹脂(B)のフィルムとが着したラミネートフィルムが得られた。該ラミネートフィルムの性質は次のようであった。

酸素透過係数	0.25 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) $\times 10^{12}$
層間密着性	200 g/2.5 cm
透湿度	25 g/ $\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot 30 \mu$
折曲げ時の白化	なし

実施例 9

実施例 8 における混合樹脂(A)のフィルムと混合樹脂(B)のフィルムとを有機チタン化合物を接着剤として用いて貼り合わせた。得られたラミネートフィルムは実施例 8 の場合と同様の良好な性質を有していた。

5. 前記以外の発明者

住所 ^{▲コウケンズメノワザ} 京都府向日市物集女町出口15の2
氏名 ^{ササキ} 佐 賀 真 治